

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

13

PUBLICATION NUMBER : 02170848  
PUBLICATION DATE : 02-07-90

APPLICATION DATE : 23-12-88  
APPLICATION NUMBER : 63325341

APPLICANT : NIPPON OIL & FATS CO LTD;

INVENTOR : AISAKA KEIICHI;

---

INT.CL. : C08L 51/06 C08F255/02 C08F255/06

TITLE : RUBBER BASED MICROGEL DISPERSION, PRODUCTION THEREOF AND COATING COMPOSITION CONTAINING THE SAME

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a rubber based microgel dispersed material capable of improving fluidity and coating film characteristics, etc., of a coating composition in adding to the coating composition by subjecting a specific tercopolymer rubber to graft polymerization with a metal-containing (meth)acrylate in a specific organic solvent.

CONSTITUTION: The rubber based microgel dispersed material obtained by dispersing 10-70 pts.wt. metal-containing (meth)acrylate (preferably zinc diacrylate) into (A) 100 pts.wt. tercopolymer rubber of ethylene with other  $\alpha$ -olefin and diene based compound, having 50000-200000 number-average molecular weight and being 5-20wt.% in content of diene based compound unit in the presence of an organic peroxide and subjecting the dispersed material to graft polymerization in an organic solvent having 8-10, preferably 8.5-9.5 solubility parameter value while mechanically stirring and containing the organic solvent and microgel particles having  $\leq 10\mu\text{m}$  average particle size.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-170848

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 51/06  
C 08 F 255/02  
255/06

識別記号

LLK  
MQC  
MQF

庁内整理番号

7142-4 J  
7142-4 J  
7142-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)7月2日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ゴム系マイクロゲル分散液、その製造方法及びこの分散液を含有する塗料組成物

⑯ 特 願 昭63-325341

⑰ 出 願 昭63(1988)12月23日

⑱ 発 明 者 千 原 義 英 大阪府高槻市南平台1丁目15-16  
⑲ 発 明 者 逢 坂 啓 一 大阪府豊中市曾根東町5丁目17-25  
⑳ 出 願 人 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 内 山 充

昭和 和田 審判

1. 発明の名称

ゴム系マイクロゲル分散液、その製造方法  
及びこの分散液を含有する塗料組成物

2. 特許請求の範囲

1 (A) 有機溶媒、及び(B) 数平均分子量が50,000~200,000で、かつジエン系化合物単位の含有量が5~20重量%のエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとジエン系化合物との三元共重合体ゴム100重量部に対し、含金属アクリレート及び/又は含金属メタクリレート10~70重量部をグラフト重合させて得られた平均粒子径が10 $\mu$ m以下のマイクロゲル粒子を含有して成るゴム系マイクロゲル分散液。

2 数平均分子量が50,000~200,000で、かつジエン系化合物単位の含有量が5~20重量%のエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとジエン系化合物との三元共重合体ゴム100重量部に対し、含金属アクリレート及び/又は含金属メタ

クリレート10~70重量部を、有機過酸化物の存在下に分散させ、次いでこの分散物を溶解性パラメーター値が8~10の有機溶媒中において、機械的攪拌下に重合させることを特徴とする請求項1記載のゴム系マイクロゲル分散液の製造方法。

3 組成物の全重量に基づき、請求項1記載のゴム系マイクロゲル分散液を、マイクロゲル換算で1~10重量%含有して成る塗料組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、新規なゴム系マイクロゲル分散液、その製造方法及びこの分散液を含有する塗料組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、エチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとジエン系化合物との三元共重合体ゴムに含金属アクリレートや含金属メタクリレートをグラフト重合させて得られたマイクロゲル粒子を含有して成るゴム系マイクロゲル分散液、このマイクロゲル分散液を効率よく製造する方法、及び該マイクロゲル分散液を含有する流動性や、塗膜の耐チップング性、耐衝撃性、

硬度などの物性が改良された塗料組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、高分子重合体から成るマイクロゲルは、塗料のハイソリッド化や流動性を改良する目的で用いられている。しかしながら、従来の高分子重合体から成るマイクロゲルにおいては、通常その製造時に界面活性剤を添加して微粒子化が行われているため、該マイクロゲルを塗料に用いた場合、残留する界面活性剤によって塗膜の性能低下を免れないという欠点があった。したがって、この界面活性剤を除去することが試みられてきたが、その場合、その除去は安易でなく、煩雑な操作を必要とし、生産性の大きな低下をもたらすという問題があった。

他方、高速道路を走行する自動車にしばしばみられる小石による塗膜傷（チャッピング）を防止する目的に、耐チャッピング塗料が自動車などの塗装によく用いられるが、従来の耐チャッピング塗料は得られる塗膜が軟質で、塗膜に要求される硬度を

に基づいて本発明は完成するに至った。

すなわち、本発明は、(A)有機溶媒、及び(B)数平均分子量が50,000～200,000で、かつジエン系化合物単位の含有量が5～20重量%のエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとジエン系化合物との三元共重合体ゴム100重量部に対し、含金属アクリレート及び／又は含金属メタクリレート10～70重量部をグラフト重合させて得られた平均粒子径が10 $\mu$ m以下のマイクロゲル粒子を含有して成るゴム系マイクロゲル分散液、及び組成物の全重量に基づき、該ゴム系マイクロゲル分散液を、マイクロゲル換算で1～10重量%含有して成る塗料組成物を提供するものである。

本発明に従えば、前記ゴム系マイクロゲル分散液は、数平均分子量が50,000～200,000で、かつジエン系化合物単位の含有量が5～20重量%のエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとジエン系化合物との三元共重合体ゴム100重量部に対し、含金属アクリレート及び／又は含金属メタクリレート10～70重量部を、有機過酸化物の存

十分に満たしていないものが多かった。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、このような事情のもとで、塗料に添加することによって、塗料のハイソリッド化及び流動性の向上をもたらすとともに、さらに塗膜性能、特に耐衝撃性、耐チャッピング性及び硬度を向上させる新規なマイクロゲル分散液、このものを界面活性剤を用いることなく効率よく製造する方法、及び該マイクロゲル分散液を含有する、流動性及び塗膜の耐衝撃性、耐チャッピング性及び硬度などの物性が改良された塗料組成物を提供することを目的としてなされたものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定構造の三元共重合体ゴムに、含金属アクリレートや含金属メタクリレートを、溶解性パラメーターが特定の範囲にある有機溶媒中において、特定の方法でグラフト重合させることにより、所望のマイクロゲル分散液が得られ、その目的を達成しうることを見出し、この知見

在下に分散させ、次いでこの分散物を溶解性パラメーター値が8～10の有機溶媒中において、機械的撹拌下に重合させることにより、製造することができる。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において用いられるエチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとジエン系化合物との三元共重合体ゴムは、数平均分子量が50,000～200,000の範囲にあり、かつジエン系化合物単位の含有量が5～20重量%の範囲にあることが必要である。この数平均分子量が50,000未満では、塗膜の耐衝撃性を向上させる効果が十分に発揮されないし、200,000を超えると溶媒に対する溶解性が低下するので、生成するマイクロゲル粒子が大きくなり、塗膜の平滑性が低下する傾向が生じる。また、ジエン化合物単位の含有量が5重量%未満では含金属モノマーの付加反応性が悪くなるおそれがあるし、20重量%を超えると塗膜の平滑性が損なわれるようになる。

さらに、該三元共重合体ゴムは、その溶解性パラメータ（以下、SP値という）が7～8の範囲のものが好ましい。この溶解性パラメータはスモール(Small)の方法[「ジャーナル・オブ・アプライド・ケミストリー(J. Appl. Chem.)」第31巻、第71ページ(1953年)]によって求めることができる。

前記三元共重合体ゴムのモノマーの1つであるエチレン以外の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1、4-メチルペンテン-1、4-メチルヘキセン-1、4,4-ジメチルペンテン-1などが挙げられる。これらの $\alpha$ -オレフィンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

一方、該三元共重合体ゴムの他のモノマーであるジエン系化合物としては、例えばブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロペンタジエン、シクロオクタジ

エン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられるが、これらの中で耐熱性が良好な点からエチリデンノルボルネンなどが好適である。これらのジエン系化合物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明において用いられる含金属アクリレート及び含金属メタクリレートとしては、例えばジンクアクリレート、ジンクメタクリレート、アルミニウムアクリレート、アルミニウムメタクリレート、カルシウムジアクリレート、カルシウムジメタクリレートなどが挙げられるが、これらの中で、溶媒に対する溶解性や重合性、あるいは得られるミクロゲル粒子の造粒との相溶性などの点から、特にジンクジアクリレートが好適である。また、前記含金属モノマーは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

この含金属モノマーは、該三元共重合体ゴム100重量部に対し、10～70重量部の割合で用いることが必要である。この量が10重量部未満では硬度が不足して所望のゲルが得られないし、

70重量部を超えるとゴムの弾性が失われて、造粒の伸びが不十分となる。

本発明においては、前記の三元共重合体ゴムに、この含金属モノマーをグラフト重合させるが、この際有機過酸化物が用いられる。この有機過酸化物としては、例えばジクミルベルオキシド、ジ-tert-ブチルベルオキシド、tert-ブチルベルオキシ(2-エチルヘキサノエート)、1,1-ビス(tert-ブチルベルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノ(パーヘキサ3M)などが挙げられる。これらの有機過酸化物は1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよく、その使用量は、通常三元共重合体ゴム100gに対し、0.02～10ミリ当量、好ましくは1～10ミリ当量の範囲で選ばれる。

本発明のミクロゲル分散液を製造するには、まず所要量の該三元共重合体ゴムと含金属モノマーとを、所要量の有機過酸化物と共に均質に分散させる。この場合、二本ロールや二軸ニーダーなどの分散機を用いて分散を行うのが有利であり、ま

た、有機過酸化物が安定な温度条件で分散させることが重要である。この分散が不十分であると最終的に生成するミクロゲル粒子が大きくなり、本発明の目的が達成されない。

次いで、このようにして得られた分散物をSP値が8～10、好ましくは8.5～9.5の有機溶媒中において、機械的攪拌下に重合させる。この際三元重合体ゴムと含金属モノマーの分散物が、溶媒中にミクロに分散した状態で重合することが好適である。該溶媒のSP値が8未満では三元共重合体ゴムは溶解するが、含金属モノマーの分散性や溶解性が悪くなり、また10を超えると含金属モノマーの分散性はよくなるが、三元共重合体ゴムの溶解性が悪くなるので、ミクロなゲル粒子の形成が困難となる。このような溶媒としては、例えばトルエンなどの芳香族炭化水素とイソプロピルアルコールなどの低級アルコールとの混合物などが挙げられる。

また、反応温度は低い方が粒子径が小さくなる傾向があるが、使用する有機過酸化物の必要分解

温度を考慮して、50～100℃の範囲で選ぶことが好ましい。さらに、機械的攪拌については、攪拌速度が2000回転/分以上の高速攪拌を行うのが有利である。

このようにして、得られたマイクロゲル分散液中のマイクロゲル粒子は、平均粒子径が10μm以下であることが必要で、この平均粒子径が10μmを超えると本発明の目的が十分に達成されない。また、該マイクロゲル分散液中のマイクロゲル粒子の含有量は5～25重量%の範囲にあることが望ましく、したがって、重合終了後、該溶媒の留去や添加を行って、マイクロゲル粒子が所望の濃度になるように調整してもよい。

本発明のゴム系マイクロゲル分散液には、マイクロゲル粒子の分散安定性を向上させるために、溶媒に可溶性塗料用樹脂を混合することができる。このような樹脂としては、例えばポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。使用目的に応じて適当なSP値の樹脂を選び添加するこ

ま、日本合成ゴム(株)製、JSR EP33] 100重量部、ジメチルアクリレート[浅田化学工業(株)製、#RSS] 50重量部及びパーヘキサ3M[1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノ-2-オン、日本油脂(株)製] 3.5重量部を二本ロールで10分間混練し、EPDM配合物を調製した。

次に、攪拌機(TKホモミキサー)を備えた4ℓの四つ口フラスコに、トルエン223.2重量部及びイソプロピルアルコール11.8重量部を入れ、2000回転/分の速度で攪拌しながら、この溶媒中に、前記のEPDM配合物を、室温で8時間要して添加し、次いで、イソフタル酸、アジピン酸、ネオペンチルグリコール及びトリメチロールプロパンから得られたオイルフリーポリエステル樹脂の50重量%キシレン溶液250gを加え、温度を80℃に保持して、さらに20時間攪拌を続けた。反応終了後、系を軽く減圧にして溶媒175.1gを留去し、所望のマイクロゲル分散液1000gを得た。

とによって、マイクロゲル粒子の分散安定性を向上させることができる。これらの樹脂の使用量は、通常マイクロゲル100重量部に対し、100重量部以上が好ましい。また、その添加時期については特に制限はなく、マイクロゲルを形成させる際には添加してもよいし、マイクロゲルの形成終了後に添加してもよい。

本発明の塗料組成物は、前記ゴム系マイクロゲル分散液を、該組成物の重量に基づき、マイクロゲル換算で1～10重量%の割合で含有するものである。この量が1重量%未満では耐チャッピング性などの塗膜物性の向上効果が十分に発揮されないし、10重量%を超えると塗膜の光沢などの外観性が悪くなる傾向が生じる。

#### [実施例]

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

#### 実施例1

EPDM[エチレンプロピレンジエンターポリ

このマイクロゲル分散液の性状を第1表に示す。

#### 実施例2～5、比較例1、2

各成分を第1表に示す割合で用い、実施例1と同様にしてマイクロゲル分散液を調製した。このマイクロゲル分散液の性状を表に示す。

(以下余白)

表 1

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2
調 製 条 件	3 成分	EPDM EP35 <sup>1)</sup> (g)	100	-	100	100	100	100	100
		EPDM EP24 <sup>1)</sup> (g)	-	100	-	-	-	-	-
		ジンクアクリレート #RSS <sup>2)</sup> (g)	50	50	-	60	30	5	80
		カルシウムジアクリレート <sup>3)</sup> (g)	-	-	50	-	-	-	-
		パーヘキサ 3M <sup>4)</sup> (g)	1	1	1	1	1	1	1
	配合量	トルエン (g)	2232	2232	2232	2255	1934	-	1410
		ミネラルスピリット (g)	-	-	-	-	-	1562	-
		イソプロピルアルコール (g)	118	118	118	251	102	83	1409
	樹 脂	ポリエステル樹脂溶液 <sup>5)</sup> (g)	250	250	250	-	220	175	300
		溶液量	アクリル樹脂溶液 <sup>7)</sup> (g)	-	-	-	270	-	-
	留 去 し た 溶 媒 量 (g)		1751	1751	1751	1937	1387	-	-
	得られたマイクロゲル分散液量 (g)		1000	1000	1000	1000	1000	1925	3300
	溶 媒 の S P 値		8.9	8.9	8.9	9.1	8.9	7.1	10.1
マイクロゲル分散液の性状	マイクロゲル含有量 (重量%)		15	15	15	16	13	5.4	5.5
	透 明 性		ほぼ透明	ほぼ透明	ほぼ透明	ほぼ透明	ほぼ透明	白 濁	分 離
	沈 降 物		なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり

- 注 1) EPDM 数平均分子量  $\bar{M}_n$  90,000、ジエン単位含有量 12 重量% [日本合成ゴム(株)製]  
 2) EPDM  $\bar{M}_n$  110,000、ジエン単位含有量 7 重量% [日本合成ゴム(株)製]  
 3) ジンクアクリレート #RSS [浅田化学工業(株)製]  
 4) カルシウムジアクリレート [浅田化学工業(株)製]  
 5) 1,1-ビス (tert-ブチルペルオキシ) -3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール (日本油脂(株)製)  
 6) イソフタル酸、アジピン酸、ネオペンチルグリコール及びトリメチロールプロパンから得られたオイルフリーポリエステル樹脂、  
 $\bar{M}_n$  2500、酸価 5、水酸基価 100、50 重量%キシレン溶媒  
 7) ステレン、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート及びアクリル酸から得られたアクリル樹脂、  
 $\bar{M}_n$  3000、酸価 3、水酸基価 100、50 重量%キシレン溶媒

## 実施例 6 ~ 10

実施例 1 ~ 5 で得られたマイクロゲル分散液を用い、第 2 表に示す配合組成でマイクロゲルを分散させて成る中塗塗料を調製した。

次に、リン酸亜鉛処理を行った厚さ 0.8 mm の軟鋼板に、乾燥膜厚が 60  $\mu$ m になるように、前記中塗塗料を塗装し、150℃で 30 分間焼付けた。このパネルの塗膜のグラベロメータによる耐チップング性の評価値、耐衝撃性試験の結果及び鉛筆硬度を第 2 表に示す。

(以下余白)

第 2 表

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 3
塗料配合組成 (重量部)	実施例 1 のマイクロゲル分散液	10	-	-	-	-	-
	実施例 2 のマイクロゲル分散液	-	10	-	-	-	-
	実施例 3 のマイクロゲル分散液	-	-	20	-	-	-
	実施例 4 のマイクロゲル分散液	-	-	-	20	-	-
	実施例 5 のマイクロゲル分散液	-	-	-	-	40	-
	酸化チタン	30	30	30	30	30	30
	ブチル化メラミン樹脂溶液 A <sup>1)</sup>	10	10	9	10	10	10
	ポリエステル樹脂溶液 A <sup>2)</sup>	50	50	-	40	20	60
	不飽和ポリエステル樹脂溶液 <sup>3)</sup>	-	-	40	-	-	-
	パーメック N <sup>4)</sup>	-	-	1	-	-	-
合計量		100	100	100	100	100	100
塗料中のマイクロゲル含有量 (重量%)		1.5	1.5	3.0	3.2	5.2	0
塗膜物性	チップング評価値 <sup>5)</sup>	7	8	8	6	7	4
	耐衝撃性試験 <sup>6)</sup>	合格	合格	合格	合格	合格	合格
	鉛筆硬度	HB	HB	F	F	HB	2B
	クレ限界膜厚 ( $\mu\text{m}$ ) <sup>7)</sup>	65	60	65	70	70	30

注

- 1)  $\overline{M}_n$  1500、50重量%のブチルアルコール溶液。
- 2) 第1表のポリエステル樹脂溶液 A と同じ。
- 3) マレイン酸、フタル酸、プロピレングリコールから得られた不飽和ポリエステル樹脂、 $\overline{M}_n$  2500、酸価5、水酸基価100、50重量%スチレン溶液。
- 4) メチルエチルケトンペルオキシド55重量%ジメチルフタレート溶液。
- 5) グラベロメーク〔スガ試験機(株)製〕を用い、JIS A-5001 7号砂石50gを角度90°、吹き付け空気圧力4kg/cm<sup>2</sup>、-20℃の条件で噴射し、塗膜の傷の程度を無傷を10点とし、1~10の10段階評価を行った。6以上を良好とする。
- 6) JIS K-5400 6.13.3 B法の衝撃試験機(直径1/2インチ、500g、50cm)を使用し、20℃にて試験を行っ

た。50cmで塗膜に割れが生じないものを合格とした。

- 7) キシレンで脱脂した冷間圧延鋼板(300×100×0.8mm)を垂直に固定し、フォードカップNo.4(20℃)で20秒になるようにキシレンで希釈した塗料を、乾燥塗膜厚が被塗板の上端でゼロ、下端で100 $\mu\text{m}$ になるように連続的に塗膜厚を変化させて塗装し、10分間室温で放置後150℃において30分間加熱乾燥したのち、塗面のたれの有無を観察して、たれの生じない最高の膜厚を求めた。

## 比較例 3

マイクロゲル分散液を用いなかったこと以外は、実施例6~10と同様にして中塗塗料を調製し、パネルを作成した。パネルの塗膜の物性を第2表に示す。

これらの結果から分かるように、合金系モノマ

一の含有量が本発明の範囲から外れた比較例1及び2については、いずれも目的とする安定なマイクロゲル分散液は得られなかった。

一方、本発明に準じた実施例1～5ではいずれも所望のマイクロゲル分散液が得られた。

また、マイクロゲルを含まない比較例3の塗料は、塗膜の硬度及びチップング評価値ともに低いが、本発明に準じた実施例6～10の塗料は、チップング評価値、耐衝撃性がよく、かつ鉛筆硬度もHB以上と良好な結果を示した。

【発明の効果】

本発明のゴム系マイクロゲル分散液は、特定の三元共重合体ゴムに、特定の含金属モノマーをグラフト重合させて成るマイクロゲル粒子を均質な分散状態で含有するものであって、該三元共重合体ゴムの弾性により、低温における衝撃エネルギーの吸収と、高温における金属イオン架橋による十分な硬度を兼ね備えた物性を与える添加剤として、塗料系に好適に用いられる。

また、このマイクロゲル粒子を含有する本発明の

塗料組成物は流動性が良好である上に、塗膜の耐衝撃性、耐チップング性及び硬度ともに、十分に満足しうる性能を有している。

特許出願人 日本油脂株式会社

代理人 内山 充